

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété
Intellectuelle
Bureau international



(43) Date de la publication internationale
29 novembre 2001 (29.11.2001)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 01/89470 A1

(51) Classification internationale des brevets⁷ : A61K 7/48,
7/06, C08L 53/00

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR01/01525

(22) Date de dépôt international : 18 mai 2001 (18.05.2001)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
00/06534 23 mai 2000 (23.05.2000) FR

(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) :
L'OREAL [FR/FR]; 14, rue Royale, F-75008 Paris (FR).

(72) Inventeur; et

(75) Inventeur/Déposant (pour US seulement) : MOUGIN,
Nathalie [FR/FR]; 18, rue Titon, F-75011 Paris (FR).

(74) Mandataire : BUREAU D.A. CASALONGA JOSSE; 8,
avenue Percier, F-75008 Paris (FR).

(81) États désignés (national) : AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ,
BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ,
DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM,
HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK,
LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX,
MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL,
TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.

(84) États désignés (régional) : brevet ARIPO (GH, GM, KE,
LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), brevet eurasien
(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen
(AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU,
MC, NL, PT, SE, TR), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI,
CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée :

— avec rapport de recherche internationale

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abréviations, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de la Gazette du PCT.

(54) Title: USE IN COSMETICS OF BLOCK ETHYLENE COPOLYMERS WITH ELASTIC CHARACTER AND COMPOSITIONS CONTAINING SAME

(54) Titre : UTILISATION EN COSMÉTIQUE DE COPOLYMERES ETHYLENIQUES SEQUENCES A CARACTERE ELASTIQUE ET COMPOSITIONS LES CONTENANT

(57) Abstract: The invention concerns the use in cosmetics of block ethylene copolymers with elastic character comprising at least a rigid having a glass transition temperature (T_g) not less than 20 °C and at least a flexible block having a glass temperature (T_g) less than 20 °C, said copolymers enabling to obtain a film having instantaneous recovery ranging between 5 and 100 %. The invention also concerns cosmetic compositions containing said block ethylene polymers with elastic character.

(57) Abrégé : L'invention concerne l'utilisation dans le domaine cosmétique de copolymères éthyléniques séquencés à caractère élastique comprenant au moins une séquence rigide ayant une température de transition vitreuse (T_g) supérieure ou égale à 20 °C et au moins une séquence souple ayant une température de transition vitreuse (T_g) inférieure à 20 °C, lesdits copolymères permettant l'obtention d'un film ayant une recouvrance instantanée comprise entre 5 et 100 %. L'invention concerne également des compositions cosmétiques contenant ces polymères éthyléniques séquencés à caractère élastique.

WO 01/89470 A1

Utilisation en cosmétique de copolymères éthyléniques séquencés à caractère élastique et compositions les contenant

La présente invention concerne l'utilisation dans le domaine cosmétique de copolymères éthyléniques séquencés à caractère élastique ainsi que des compositions cosmétiques contenant de tels copolymères.

5 Certains copolymères à blocs ou copolymères séquencés sont connus pour être des élastomères thermoplastiques, c'est-à-dire des polymères alliant l'élasticité d'un caoutchouc vulcanisé à une plasticité ou fusibilité à chaud (Thermoplastic Elastomers : Comprehensive Review, Legge N.R., Holden G., éditions Hense Munich, 1987).

10 Les propriétés élastiques de ce type de polymère découlent de l'association d'au moins une séquence dite "souple" apportant les propriétés élastiques et d'au moins une séquence dite "rigide" assurant, par auto-association, la réticulation physique réversible des chaînes macromoléculaires.

15 La demande WO 98/38981 divulgue des gels de solvants hydrocarbonés contenant des élastomères thermoplastiques et notamment des copolymères séquencés styrène-butadiène-styrène, styrène-isoprène-styrène et styrène-éthylène/butylène-styrène commercialisés par la Shell Chemical Company sous la dénomination Kraton®. Dans ces milieux hydrocarbonés, les copolymères jouent le rôle d'agent épaississant et gélifiant ce qui ne permet pas de les formuler à des teneurs élevées.

20 Ces polymères présentent en outre l'inconvénient d'être insolubles dans la plupart des solvants utilisés dans le domaine cosmétique, tels que les alcools, éthers, esters et/ou l'eau. Par ailleurs, la synthèse de ces

25

copolymères séquencés se fait par polymérisation anionique, méthode difficile à mettre en oeuvre.

De nouvelles techniques de polymérisation radicalaire ont été mises au point récemment telles que la polymérisation contrôlée ("New Method of Polymer Synthesis", Blackie Academic & Professional, Londres, 1995, volume 2, page 1, ou *Trends Polym. Sci.* 4, page 183 (1996) de C. J. Hawker), et notamment la polymérisation radicalaire par transfert d'atome (*JACS*, 117, page 5614 (1995), de Matyjasewski *et al.*). Ces techniques permettent à présent de synthétiser par voie radicalaire une très grande variété de copolymères séquencés "sur mesure" dans des conditions opératoires plus facilement industrialisables que cela n'était le cas pour la polymérisation anionique ou cationique, et permettent ainsi un ajustement des propriétés physico-chimique des polymères en fonction de l'application envisagée.

En incorporant ces nouveaux copolymères séquencés dans des compositions cosmétiques, la demanderesse a découvert que certains copolymères éthyléniques séquencés à caractère élastique décrits plus en détail ci-dessous, avaient des propriétés cosmétiques très intéressantes. De manière générale, ils conduisent à des systèmes non collants. Utilisés dans des laques pour cheveux, ils en améliorent à la fois le pouvoir coiffant et la souplesse. Ils augmentent la résistance aux chocs des vernis à ongles et améliorent la tenue d'une grande variété de compositions de maquillage sans provoquer chez l'utilisateur un sentiment d'inconfort.

L'invention a par conséquent pour objet l'utilisation, en cosmétique, de copolymères éthyléniques séquencés à caractère élastique comportant

(a) au moins une séquence rigide ayant une température de transition vitreuse (T_g) supérieure ou égale à 20 °C, constituée de motifs dérivés d'un ou de plusieurs monomères éthyléniques et

(b) au moins une séquence souple ayant une température de transition vitreuse (T_g) inférieure à 20 °C, constituée de motifs dérivés d'un ou de plusieurs monomères éthyléniques,

lesdits copolymères permettant l'obtention d'un film ayant une recouvrance instantanée comprise entre 5 et 100 %

à l'exclusion des copolymères séquencés ayant des séquences souples constituées exclusivement de motifs d'éthylène, de propylène, de butylène, de butadiène et/ou d'isoprène.

Elle a en outre pour objet des compositions cosmétiques comprenant ces copolymères éthyléniques séquencés à caractère élastique.

Un autre objet de l'invention est l'utilisation des copolymères éthyléniques séquencés à caractère élastique comportant au moins une séquence rigide ayant une température de transition vitreuse (T_g) supérieure ou égale à 20 °C et au moins une séquence souple ayant une température de transition vitreuse (T_g) inférieure à 20 °C, pour améliorer la souplesse et le pouvoir coiffant d'une laque pour cheveux, augmenter la résistance aux chocs d'un vernis à ongles, ou améliorer la tenue d'une composition de maquillage.

D'autres objets apparaîtront à la lecture de la description et des exemples qui suivent.

L'expression "motifs dérivés d'un monomère" telle qu'elle est utilisée dans la présente invention désigne les motifs constitutifs du polymère obtenus par polymérisation dudit monomère.

Les copolymères éthyléniques séquencés utilisés en cosmétique conformément à l'invention sont des copolymères comportant au moins deux séquences de monomères qui diffèrent par leur température de transition vitreuse, l'une ayant une température de transition vitreuse supérieure ou égale à la température ambiante (20 °C) et l'autre une température de transition vitreuse inférieure à la température ambiante. Le premier type de séquence est généralement qualifié de "rigide" car, à température ambiante, cette partie du polymère est à l'état vitreux, alors que le deuxième type de séquence, à l'état plastique à température ambiante, est dit "souple".

Comme indiqué ci-dessus, ces copolymères éthyléniques séquencés à caractère élastique sont de préférence obtenus par polymérisation radicalaire contrôlée décrite, entre autres, dans "New Method of Polymer Synthesis", Blackie Academic & Professional, Londres, 1995, volume 2, page 1, ou dans *Trends Polym. Sci.* 4, page 183 (1996) de C. J. Hawker.

La polymérisation radicalaire contrôlée permet de réduire les réactions de désactivation de l'espèce radicalaire en croissance, en particulier l'étape de terminaison, réactions qui, dans la polymérisation radicalaire classique, interrompent la croissance de la chaîne polymérique de façon irréversible et sans contrôle.

Afin de diminuer la probabilité des réactions de terminaison, il a été proposé de bloquer de façon transitoire et réversible, l'espèce radicalaire en croissance, en formant des espèces actives dites "dormantes" sous forme de liaison de faible énergie de dissociation.

Ainsi, la polymérisation peut être effectuée selon la technique de transfert d'atome, ou par réaction avec un nitroxyde, ou bien encore selon la technique de "*reversible addition-fragmentation chain transfert*".

La technique de polymérisation radicalaire par transfert d'atomes, aussi connue sous l'abréviation ATRP, consiste à bloquer l'espèce radicalaire en croissance sous forme de liaison de type C-halogénure (en présence de complexe métal/ligand). Ce type de polymérisation se traduit par un contrôle de la masse des polymères formés et par un faible indice de polydispersité.

D'une manière générale, la polymérisation radicalaire par transfert d'atomes s'effectue par polymérisation d'un ou de plusieurs monomères polymérisables par voie radicalaire, en présence

- d'un amorceur ayant au moins un atome d'halogène transférable,
- d'un composé comprenant un métal de transition susceptible de participer à une étape de réduction avec l'amorceur et une chaîne polymérique "dormante", et
- d'un ligand pouvant être choisi parmi les composés comprenant un atome d'azote (N), d'oxygène (O), de phosphore (P) ou de soufre (S), sus-

ceptibles de se coordonner par une liaison σ audit composé comprenant un métal de transition, la formation de liaisons directes entre ledit composé comprenant un métal de transition et le polymère en formation étant évitées.

5 L'atome d'halogène est de préférence un atome de chlore ou de brome.

Ce procédé est en particulier décrit dans la demande WO 97/18247 et dans l'article de Matyjasewski *et al.* publié dans *JACS*, 117, page 5614 (1995).

10

La technique de polymérisation radicalaire par réaction avec un nitroxyde consiste à bloquer l'espèce radicalaire en croissance sous forme de liaison de type C-ONR₁R₂, R₁ et R₂ pouvant être, indépendamment l'un de l'autre, un radical alkyle ayant de 2 à 30 atomes de carbone ou formant
15 l'un et l'autre, avec l'atome d'azote, un cycle ayant de 4 à 20 atomes de carbone, comme par exemple un cycle 2,2,6,6-tétraméthylpipéridinyle. Cette technique de polymérisation est notamment décrite dans les articles "Synthesis of nitroxy-functionalized polybutadiène by anionic polymerization using a nitroxy-functionalized terminator", publié dans *Macromolecules*
20 1997, volume 30, pages 4238 - 4242, et "Macromolecular engineering via living free radical polymerizations" publié dans *Macromol. Chem. Phys.* 1998, vol. 199, pages 923 - 935; ou bien encore dans la demande WO-A-99/03894.

25

La technique de polymérisation RAFT (*reversible addition-fragmentation chain transfert*) consiste à bloquer l'espèce radicalaire en croissance sous forme de liaison de type C-S. On utilise pour cela des composés dithio comme des thiobenzoates, des dithiocarbamates ou des disulfures de xanthes. Cette technique est notamment décrite dans la
30 demande WO-A-98/58974 et dans l'article "A more versatile route to block copolymers and other polymers of complexe architecture by living radical polymerization : the RAFT process", publié dans *Macromolecules*, 1999, volume 32, pages 2071 - 2074.

35

La nature et la qualité des monomères, amorceurs, composés com-

prenant le métal de transition et le ou les ligands seront choisis par l'homme du métier sur la base de ses connaissances générales en fonction du résultat recherché.

5 Les températures de transition vitreuse des séquences rigides et souples des copolymères utilisés dans la présente invention sont mesurées par analyse enthalpique différentielle (DSC, *differential scanning calorimetry*) selon la norme ASTM D3418-97.

10 Pour que les copolymères séquencés définis ci-dessus présentent les propriétés élastiques intéressantes pour une utilisation dans le domaine cosmétique, les séquences rigides et les séquences souples doivent être non miscibles, c'est-à-dire incompatibles les unes avec les autres. Cette incompatibilité thermodynamique est la condition *sine qua non* pour la
15 formation de microdomaines de séquences rigides jouant le rôle de points de réticulation physique du réseau de polymères. Ces points de réticulation physique assurent le caractère élastique du système macromoléculaire, c'est-à-dire son retour, au moins partiel, à l'état initial après un étirement.

20 Le paramètre physique caractérisant les propriétés élastiques des copolymères séquencés ci-dessus est leur recouvrance en traction. Cette recouvrance est déterminée par essai de fluage en traction consistant à étirer rapidement une éprouvette jusqu'à un taux d'allongement prédéterminé, puis à relâcher la contrainte et à mesurer la longueur de l'éprouvette.
25

L'essai de fluage utilisé pour la caractérisation des copolymères séquencés à caractère élastique de la présente invention se déroule de la manière suivante :

30 On utilise, comme éprouvette, un film du copolymère ayant une épaisseur de $500 \pm 50 \mu\text{m}$, découpé en bandes de 80 mm x 15 mm. Ce film de copolymère est obtenu par séchage, à une température de $22 \pm 2^\circ\text{C}$ et à une humidité relative de $50 \pm 5 \%$, d'une solution ou dispersion à 6 % en poids dudit copolymère dans de l'eau ou de l'éthanol.

35 Chaque bande est fixée entre deux mors, distants de $50 \pm 1 \text{ mm}$ l'un de

l'autre, et est étirée à une vitesse de 20 mm/minute (dans les conditions de température et d'humidité relative ci-dessus) jusqu'à un allongement de 50 % (ϵ_{\max}), c'est-à-dire jusqu'à 1,5 fois sa longueur initiale. On relâche alors la contrainte en imposant une vitesse de retour égale à la vitesse de traction, soit 20 mm/minute, et on mesure l'allongement de l'éprouvette (exprimé en % par rapport à la longueur initiale) immédiatement après retour à charge nulle (ϵ_i).

La recouvrance instantanée (R_i) est calculée à l'aide de la formule suivante :

$$R_i (\%) = ((\epsilon_{\max} - \epsilon_i) / \epsilon_{\max}) \times 100$$

La valeur de la recouvrance instantanée dépend de nombreux facteurs tels que la nature, le nombre, la disposition et la proportion relative des séquences rigides et souples, ou encore la masse molaire du polymère. Les copolymères séquencés à caractère élastique de la présente invention ont généralement une recouvrance instantanée (R_i), mesurée dans les conditions indiquées ci-dessus, comprise entre 5 et 100 %, de préférence comprise entre 5 et 95 %, plus particulièrement entre 10 et 90 %, mieux encore entre 20 et 80 % et idéalement entre 55 et 78 %.

Selon la présente invention, chaque séquence peut être constituée d'un seul ou de plusieurs types de monomères différents, c'est-à-dire il peut s'agir d'une séquence de type homopolymère ou de type copolymère statistique ou alterné. Chaque séquence, bien que constituée éventuellement de plusieurs monomères distincts, ne présente qu'une seule température de transition vitreuse.

Dans la présente invention l'écart entre les températures de transition vitreuse de ces deux types de séquences, à savoir des séquences rigides et des séquences souples, est de préférence au moins égal à 20 °C, notamment compris entre 20 et 160 °C, en particulier supérieur ou égal à 50 °C, notamment compris entre 50 °C et 160 °C, et idéalement supérieur ou égal à 100 °C, notamment compris entre 100 et 160 °C.

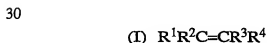
Les copolymères éthyléniques séquencés à caractère élastique de la présente invention peuvent être choisis parmi

- les copolymères biséquencés de formule AB,
 - les copolymères triséquencés de formule ABA ou BAB et
 - les copolymères polyséquencés de formule $(AB)_n$, $B(AB)_n$ ou $(AB)_nA$,
- 5 où A représente une séquence rigide telle que définie ci-dessus, B représente une séquence souple telle que définie ci-dessus et n est au moins égal à deux, de préférence égal à 2 ou 3, les séquences A d'un même polymère pouvant être identiques ou différentes et les séquences B d'un même polymère pouvant être identiques ou différentes.

10 Dans la présente invention, on préfère tout particulièrement l'utilisation de copolymères triséquencés de structure ABA, c'est-à-dire de copolymères constitués de deux séquences rigides (A), identiques ou différentes, ayant chacune une température de transition vitreuse supérieure ou égale à 20 °C, encadrant une séquence centrale souple (B) ayant
15 une température de transition vitreuse inférieure à 20 °C.

Les séquences A (rigides) représentent de préférence de 10 à 60 % en poids et en particulier de 15 à 50 % en poids du copolymère séquencé final et les séquences B (souples) représentent par conséquent
20 de préférence de 40 à 90 % en poids et en particulier de 50 à 85 % en poids du copolymère séquencé final.

Les copolymères éthyléniques séquencés à caractère élastique utilisés en cosmétique conformément à la présente invention comportent
25 au moins une séquence rigide ayant une température de transition vitreuse (T_g) supérieure ou égale à 20 °C, et au moins une séquence souple ayant une température de transition vitreuse (T_g) inférieure à 20 °C, constituées de motifs dérivés d'un ou de plusieurs monomères éthyléniques choisis parmi ceux de formule



dans laquelle

- 35 R^1 , R^2 , R^3 et R^4 représentent indépendamment l'un de l'autre chacun
- un atome d'hydrogène ou d'halogène,

- un groupe alkyle en C_{1-20} , pouvant être substitués par 1 ou plusieurs atomes d'halogène ou un ou plusieurs groupes OH,
- un groupe alcényle ou alcynyle α,β -insaturé, linéaire ou ramifié, comportant de 2 à 10 atomes de carbone et pouvant être substitués par un ou plusieurs atomes d'halogène,
- un groupe cycloalkyle en C_{3-8} pouvant être substitué par un ou plusieurs atomes d'halogène,
- un groupe cyano,
- un groupe aryle,
- un groupe hétérocyclique 4 à 12 chaînons contenant un ou plusieurs atomes de N, O, S et P,
- un groupe $-C(=Y)R^5$, $-CH_2C(=Y)R^5$, $-C(=Y)NR^6R^7$, $-YC(=Y)R^5$, $-NR^6C(=Y)R^5$, $-SOR^5$, $-SO_2R^5$, $-OSO_2R^5$, $-NR^8SO_2R^5$, $-PR^5_2$, $-P(=Y)R^5_2$, $-YPR^5_2$, $-YP(=Y)R^5_2$ ou $-NR^8_2$ éventuellement quaternisé par un R^8 supplémentaire où
 - Y représente un groupe NR^8 , S ou O,
 - R^5 représente un groupe alkyle, alcoxy ou alkylthio en C_{1-20} éventuellement hydroxylé, mono- ou poly(alkylèneoxy) éventuellement étherifié, hydroxyle, $-OM$ (avec M = métal alcalin), aryloxy ou hétérocycloxy,
 - R^6 et R^7 représentent indépendamment l'un de l'autre un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle en C_{1-20} ou formant avec l'atome d'azote auquel ils sont liés un cycle à 3 à 8 chaînons, et
 - R^8 représente un atome d'hydrogène, un groupe alkyle en C_{1-20} , ou aryle,
- un groupe $-C(=O)-X-R^9-Z$ ou $-R^9-Z$ où
 - R^9 représente un radical divalent hydrocarboné en C_{1-20} saturé ou insaturé, linéaire, ramifié ou cyclique, éventuellement halogéné et pouvant comporter un ou plusieurs hétéroatomes,
 - X représente un groupe NR^{10} ou un atome d'oxygène,
 - Z représente un groupe $-N(R^{10})_2$, $-S-R^{10}$ ou $P(R^{10})_2$ où chaque R^{10} représente indépendamment un groupe hydrocarboné en C_{1-20} saturé ou insaturé, linéaire, ramifié ou

- cyclique, éventuellement halogéné et pouvant comporter un ou plusieurs hétéroatomes, l'atome d'azote de X et Z pouvant être protoné ou quaternisé par des radicaux alkyle en C_{1-20} .
- 5 - un groupe $-R^9-NR^{10}$ -Acide ou $-C(=O)-X-R^9-NR^{10}$ -Acide où Acide représente une fonction acide carboxylique, sulfonique ou phosphonique et R^9 et R^{10} ont chacun la signification indiquée ci-dessus,
- 10 - un radical comprenant au moins un atome de silicium et notamment des radicaux $-R$ -siloxane, $-CONHR$ -siloxane, $-COOR$ -siloxane, ou $-OCO-R$ -siloxane, où R est un radical alkyle, alkylthio ou alcoxy en C_{1-20} , aryloxy ou hétérocycloxy.
- 15 Sont toutefois exclus de la présente invention des copolymères séquencés ayant des séquences souples constituées exclusivement de motifs d'éthylène, de propylène, de butylène, de butadiène et/ou d'isoprène.
- 20 De préférence, la ou les séquences rigides des copolymères éthyléniques séquencés à caractère élastique de la présente invention sont constituées de motifs d'un ou de plusieurs monomères éthyléniques choisis parmi
- 25 - l'acide acrylique ou méthacrylique,
- les méthacrylates d'alkyle en C_{1-20} à chaîne linéaire, ramifiée ou cyclique, tels que le méthacrylate de méthyle, le méthacrylate d'éthyle, le méthacrylate de propyle, le méthacrylate de butyle, le méthacrylate d'isobutyle, le méthacrylate de *tert*-butyle et le méthacrylate de cyclohexyle,
- 30 - les méthacrylates d'hydroxyalkyle en C_{1-4} , tel que le (méth)acrylate de 2-hydroxyéthyle et le méthacrylate de 2-hydroxypropyle,
- certains esters de vinyle tels que l'acétate de vinyle, le propionate de vinyle, le benzoate de vinyle et le *tert*-butylbenzoate de vinyle,
- 35 - les monomères hétérocycliques, tels que la N-vinylpyrrolidone.

done, le vinylcaprolactame, les vinyl-N-(alkyle en C_{1-6})-pyrroles, les vinyloxazoles, les vinylthiazoles, les vinylpyrimidines, les vinylimidazoles,

- le (méth)acrylamide,
- 5 - certains méthacrylamides aliphatiques, cycloaliphatiques ou aromatiques, tels que le *tert*-butylacrylamide et les di(alkyle en C_{1-4})-méthacrylamides,
- le styrène,
- certains styrènes substitués,
- 10 - les monomères (méth)acryliques ou vinyliques à groupe fluoré ou perfluoré tels que le méthacrylate de perfluorooctyléthyle, ou les (méth)acrylamides à groupe fluoré ou perfluoré,
- les monomères (méth)acryliques ou vinyliques siliconés tels que le méthacryloxypropyltris(triméthylsiloxo)silane, ou les (méth)acry-
- 15 lamides siliconés,
- les monomères acryliques ou vinyliques comportant une fonction amine éventuellement neutralisée ou quaternisée, tels que le (méth)acrylate de diméthylaminoéthyle, le diméthylaminoéthylméthacrylamide, la vinylamine, la vinylpyridine, le chlorure de diallyldiméthylammonium,
- 20 - les carboxybétaïnes ou sulfobétaïnes éthyléniques obtenues par exemple par quaternisation de monomères à insaturation éthylénique comportant une fonction amine par des sels de sodium d'acide carboxylique à halogène mobile (p. ex. chloroacétate de sodium) ou par des sulfones
- 25 cycliques (p. ex. propane-sultone).

On peut citer à titre d'exemples de séquences rigides préférées, les séquences poly(méthacrylate de méthyle), polystyrène et poly(méthacrylate de perfluorooctyléthyle).

De préférence, la ou les séquences souples des copolymères éthyléniques séquencés à caractère élastique de la présente invention sont constituées de motifs dérivés d'un ou de plusieurs monomères éthyléniques choisis parmi

- les acrylates d'alkyle en C_{1-20} à chaîne linéaire, ramifiée ou

cyclique, tels que l'acrylate de méthyle, l'acrylate d'éthyle, l'acrylate de propyle, l'acrylate de butyle, acrylate de 2-éthylhexyle, l'acrylate d'isobutyle et l'acrylate de *tert*-butyle,

- les acrylates d'aryle en C_{6-20} ,
- 5 - les acrylates d'hydroxyalkyle en C_{1-4} , tels que l'acrylate de 2-hydroxyéthyle et l'acrylate de 2-hydroxypropyle,
- les (méth)acrylates de mono-, di- ou poly(éthylèneglycol) à extrémité hydroxyle éventuellement éthérifiée, tels que les (méth)acrylates d'éthylèneglycol, de diéthylèneglycol ou de polyéthylèneglycol,
- 10 - certains (méth)acrylamides aliphatiques, cycloaliphatiques ou aromatiques, tels que l'undécylacrylamide ou le N-octylacrylamide,
- certains éthers de vinyle tels que le vinylisobutyléther,
- certains styrènes substitués,
- les monomères acryliques ou vinyliques à groupe fluoré ou perfluoré, tels que les esters acryliques à chaîne perfluoroalkyle comme l'acrylate de perfluorooctyléthyle,
- 15 - les monomères acryliques ou vinyliques siliconés, tels que l'acryloxypropylpolydiméthylsiloxane.

20 On peut citer à titre d'exemples de séquences souples préférées les séquences poly(acrylate de butyle) et poly(acrylate de 2-éthylhexyle).

Des polymères particulièrement intéressants pour les applications cosmétiques de la présente invention sont :

- 25 - les copolymères triséquencés poly(méthacrylate de méthyle-b-acrylate de butyle-b-méthacrylate de méthyle)
- les copolymères triséquencés poly(méthacrylate de méthyle-b-acrylate d'isobutyle-b-méthacrylate de méthyle) et
- les polymères triséquencés poly(méthacrylate de méthyle-b-acrylate de butyle-b-styrène).
- 30

L'invention a également pour objet des compositions cosmétiques contenant les copolymères éthyléniques séquencés à caractère élastique décrits ci-dessus.

35 Ces compositions cosmétiques contiennent les copolymères

éthyléniques séquencés élastiques sous forme dissoute ou dispersée dans un milieu solvant approprié, physiologiquement acceptable.

On peut citer à titre d'exemple de tels solvants l'eau, les cétones telles que la méthyléthylcétone, la méthylisobutylcétone, la diisobutylcétone, l'isophorone, la cyclohexanone ou l'acétone, les alcools inférieurs tels que l'éthanol, l'isopropanol, le diacétone-alcool, le 2-butoxyéthanol ou le cyclohexanol, les alkylèneglycols tels que l'éthylèneglycol, le propylèneglycol ou le pentylèneglycol, les éthers d'alkylèneglycol tels que l'éther monométhylque de propylèneglycol, l'acétate de l'éther monométhylque de propylèneglycol ou l'éther monobutylique de dipropylèneglycol, les acétates d'alkyle en C_{2-7} tels que l'acétate de méthyle, l'acétate d'éthyle, l'acétate de propyle, l'acétate de butyle ou l'acétate d'isopentyle, les éthers tels que l'éther diéthylique, l'éther diméthylque ou le dichlorodithyléther, les alcanes tels que le décane, l'heptane, le dodécane ou le cyclohexane, les hydrocarbures aromatiques tels que le toluène et le xylène, et les huiles volatiles telles que les huiles siliconées volatiles cycliques ou linéaires, les huiles volatiles hydrocarbonées telles que les isoparaffines, ou encore les huiles fluorées.

Les copolymères éthyléniques séquencés élastiques sont présents dans les compositions cosmétiques en des concentrations qui dépendent de leur structure chimique mais surtout du type de composition cosmétique. De manière générale, cette concentration en copolymères séquencés à caractère élastique est comprise entre 1 et 99 % en poids, de préférence entre 5 et 50 % en poids, et encore mieux entre 7 et 40 % en poids.

Les compositions cosmétiques de la présente invention peuvent en outre comprendre une phase grasse composée d'huiles, de gommages et/ou de cires.

Les huiles, corps gras liquides à température ambiante (25 °C), cosmétiquement acceptables peuvent être des huiles hydrocarbonées et/ou siliconées et/ou fluorées. Elles peuvent être d'origine animale, végétale, minérale ou synthétique.

On peut citer en particulier, seule ou en mélange :

- les huiles hydrocarbonées d'origine animale telles que le perhydroqualène,
- les huiles hydrocarbonées végétales telles que les huiles de tournesol, de maïs, de soja, de courge, de pépins de raisin, d'arachide, d'amande douce, de calophyllum, de palme, de sésame, de noisette, d'abricot, de macadamia, de ricin, d'avocat, de jojoba et de beurre de karité, les triglycérides liquides d'acides gras en C₄₋₁₀, comme les triglycérides des acides heptanoïque ou octanoïque, les triglycérides des acides caprylique/caprique comme ceux vendus par la société Stearinerie Dubois ou ceux vendus sous les dénominations Miglyol® 810, 812 et 818 par la société Dynamit Nobel,
- les hydrocarbures linéaires ou ramifiés d'origine minérale ou synthétique tels que les huiles de paraffine et leurs dérivés, la vaseline, les polydécènes, l'huile de Purcellin, le polyisobutène hydrogéné tel que le parléam,
- les esters de synthèse, notamment
 - les esters d'acides gras comme les huiles de formule R³COOR⁴ dans laquelle R³ représente le reste d'un acide gras supérieur comportant de 7 à 29 atomes de carbone et R⁴ représente une chaîne hydrocarbonée contenant de 3 à 30 atomes de carbone, comme par exemple le myristate d'isopropyle, le palmitate de 2-éthylhexyle, le stéarate de 2-octyldodécyle, l'éruçate de 2-octyldodécyle et l'isostéarate d'isostéaryle,
 - les esters hydroxylés tels que le lactate d'isostéaryle, l'hydroxystéarate d'octyle, l'hydroxystéarate d'octyldodécyle, le malate de diisostéaryle et le citrate de triisocétyle,
 - les esters de polyols comme le dioctanoate de propylèneglycol, le diheptanoate de néopentylglycol, le diisononanoate de diéthylèneglycol et les esters du pentaérythritol,
 - les alcools gras ayant de 12 à 26 atomes de carbone comme l'octyldodécanol, le 2-butyloctanol, le 2-héxyldécanol, le 2-undécylpentadécanol et l'alcool oléique,
 - les huiles hydrocarbonées partiellement fluorées et/ou siliconées
 - les huiles siliconées telles que les polydiméthylsiloxanes, volatiles ou non, linéaires ou cycliques, les alkyldiméthicones, les silico-

nes modifiées par des groupements aliphatiques et/ou aromatiques éventuellement fluorés, ou par des groupements fonctionnels tels que des groupements hydroxyles, thiols et/ou amine, les huiles siliconées phénylées telles que les polyphénylméthylsiloxanes ou les phényltriméthicones.

5

Les huiles employées peuvent être volatiles et/ou non volatiles. Par huile volatile, on entend une huile susceptible de s'évaporer à température ambiante d'un support sur lequel elle a été appliquée, autrement dit une huile ayant une tension de vapeur mesurable à 25 °C et à 1 atmosphère, supérieure à 0 Pa, en particulier allant de 0,13 à 40 000 Pa. On peut citer notamment les huiles siliconées volatiles telles que les silicones volatiles cycliques ou linéaires, et les cyclocopolymères. On peut également citer les huiles volatiles hydrocarbonées telles que les isoparaffines, et les huiles fluorées volatiles.

15

Parmi les gommes et/ou cires cosmétiquement acceptables susceptibles d'être utilisées on peut citer

- les gommes de silicone,
 - les cires d'origine animale, végétale, minérale ou synthétique
- telles que les cires microcristallines, la paraffine, le pétrolatum, la vaseline, l'ozokérite, la cire de lignite, la cire d'abeille, la lanoline et ses dérivés, la cire de Candellila, la cire d'Ouricury, la cire de Carnauba, la cire du Japon, le beurre de cacao, la cire de fibres de liège, la cire de canne à sucre, les huiles hydrogénées concrètes à 25 °C, les esters gras et glycérides concrets à température ambiante, les cires de polyéthylène et les cires obtenues par synthèse de Fischer-Tropsch, les lanolines,
- les cires de silicone et
 - les cires fluorées.

30

Les compositions cosmétiques de la présente invention peuvent contenir en outre un ou plusieurs agents épaississants, un ou plusieurs polymères filmogènes et/ou un ou plusieurs agents plastifiants.

35

Une phase particulière constituée de pigments et/ou de nacres et/ou de charges peut également être présente dans les compositions cos-

métiques de la présente invention.

Par pigments, il faut comprendre des particules blanches ou colorées, minérales ou organiques destinées à colorer ou à opacifier la composition. On peut citer par exemple les dioxydes de titane, de zirconium ou de cérium, les oxydes de zinc, de fer ou de chrome, le bleu ferrique, l'hydrate de chrome, le noir de carbone, les outremers (polysulfures d'aluminosilicates), le pyrophosphate de manganèse et certaines poudres métalliques telles que les poudres d'argent ou d'aluminium. On peut également citer certaines laques tels que les sels de calcium, de baryum, d'aluminium ou de zirconium. Ces pigments sont généralement présents à raison de 0 à 15 % en poids et de préférence à raison de 8 à 10 % de la composition finale.

On entend par "charges" dans la présente invention des particules incolores ou blanches, minérales ou synthétiques, lamellaires ou non, destinées à donner du corps ou de la rigidité à la composition et/ou de conférer au maquillage de la douceur, de la matité et de l'uniformité. Les charges utilisables dans les compositions cosmétiques de la présente invention sont choisies par exemple parmi le talc, le mica, la silice, le kaolin, les poudres de Nylon et de polyéthylène, le Teflon®, l'amidon, le nitrure de bore, les microsphères de polymères telles que Expancel® de la société Nobel Industrie ou Polytrap® de la société Dow Corning, les microbilles de résine de silicone telles que Tospearls® de la société Toshiba, le carbonate de calcium précipité, le carbonate ou hydrocarbonate de magnésium, les savons métalliques dérivés d'acides carboxyliques en C₈₋₂₂.

Les charges sont généralement utilisées à raison de 0 à 80 % en poids, de préférence à raison de 5 à 15 % en poids rapporté au poids final de la composition cosmétique.

Par nacres il, il faut comprendre des particules irisées qui réfléchissent la lumière. On peut citer par exemple la nacre naturelle, le mica recouvert d'oxyde de titane, d'oxyde de fer, de pigments naturels ou d'oxychlorure de bismuth ainsi que le mica titane coloré.

Les nacres sont généralement présentes à raison de 0 à 20 % en

poids, de préférence à raison de 8 à 15 % en poids de la composition cosmétique finale.

5 La composition peut comprendre un certain nombre d'additifs usuellement utilisés dans le domaine cosmétique tels que des agents anti-oxydants, des parfums, des huiles essentielles, des conservateurs, des actifs cosmétiques lipophile ou hydrophiles, des agents hydratants, des vitamines, des colorants, des acides gras essentiels, des sphingolipides, des agents autobronzants, des filtres solaires, des agents anti-mousse, des
10 agents séquestrants, des agents antioxydants ou des agents anti-radicalaires.

Bien entendu l'homme de métier veillera à choisir les éventuels composés complémentaires de manière à ce que les propriétés avantageuses de la composition selon l'invention ne soient pas, ou pratiquement pas
15 altérées par l'adjonction envisagée.

Les compositions cosmétiques de la présente invention contenant les copolymères séquencés élastiques décrits ci-dessus peuvent se présenter sous n'importe quelle forme habituellement rencontrée dans le
20 domaine cosmétique, c'est-à-dire sous forme d'une lotion, d'une suspension, d'une dispersion, d'une solution organique, aqueuse ou hydroalcoolique éventuellement épaissie ou gélifiée, d'une mousse, d'un spray, d'une émulsion huile-dans-eau, eau-dans-huile ou multiple, d'une poudre libre, compacte ou coulée, d'un solide ou d'une pâte anhydre.

25 Il peut s'agir plus particulièrement d'un produit de soin, d'hygiène et/ou de maquillage. Des modes de réalisation préférés des compositions cosmétiques de la présente invention sont représentés par les compositions capillaires, notamment les compositions coiffantes telles que laques, gels ou shampooings coiffants, les vernis à ongles et les compositions de maquillage du visage, du corps ou des phanères (ongles, cils,
30 sourcils, cheveux), telles que fard à paupières ou à joues, eye-liner, mascara, poudre libre ou compacte, fond de teint, crème teintée, rouge à lèvres, stick anti-cernes etc.

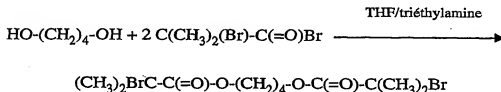
35 Les exemples de réalisation suivants sont donnés pour illustrer

la présentent invention mais n'ont aucun caractère limitatif de l'invention.

Exemple 1

Préparation d'un amorceur de polymérisation difonctionnel

5 On prépare un amorceur difonctionnel selon le schéma réactionnel suivant :



Pour cela, on mélange 18 g (0,2 mole) de 1,4-butanediol avec 100 g de tétrahydrofurane et on laisse le mélange s'équilibrer pendant 10 minutes à température ambiante. On ajoute ensuite lentement, sur une durée de 30 minutes, 40,4 g (0,4 moles) de triéthylamine de manière à ce que la température de la solution n'augmente pas brusquement. On ajoute ensuite très lentement, sur une durée de 3 heures et en refroidissant à 5 °C, 92 g (0,4 mole) de bromure de 2-bromoisobutyryle. Lors de cette addition, on observe un jaunissement progressif de la solution réactionnelle. On maintient l'agitation pendant la nuit à 25 °C, puis on laisse la température remonter progressivement jusqu'à la température ambiante.

On concentre la solution réactionnelle par évaporation du THF et on précipite le résidu dans de l'eau. On extrait ensuite 3 fois la phase aqueuse avec de l'éther éthylique, puis on sèche la phase étherée sur du sulfate de magnésium.

Après évaporation de l'éther, on obtient ainsi 63 g de bis(1,4-bromoisobutyrate de n-butyle), ce qui correspond à un rendement de 80 %.

Exemple 2

Préparation d'un copolymère triséquencé poly(méthacrylate de méthyle-b-acrylate de butyle-b-méthacrylate de méthyle)

Etape I : polymérisation d'acrylate de butyle

On mélange dans un réacteur hermétique, à l'abri d'oxygène, et comportant une arrivée d'azote, 0,078 g ($2 \cdot 10^{-4}$ mole) d'amorceur difon-

tionnel préparé dans l'Exemple 1, $2,9 \cdot 10^{-4}$ mole de CuBr, $5,7 \cdot 10^{-4}$ mole de 2,2'-bipyridine et 30 g d'acrylate de butyle. On chauffe sous atmosphère d'azote à une température de 120 °C, on coupe l'arrivée d'azote et on maintient cette température pendant 5 heures.

5

Etape II : polymérisation de méthacrylate de méthyle

On ajoute ensuite au mélange réactionnel 12 g de méthacrylate de méthyle, on fait réagir pendant 3 heures à 120 °C, puis on laisse refroidir le mélange à température ambiante. On obtient 42 g d'une solution visqueuse de couleur verte que l'on dissout dans environ 100 ml de dichlorométhane. On fait passer cette solution du polymère sur un lit d'alumine neutre, puis on fait précipiter la solution limpide dans 5 volumes d'un mélange méthanol/eau (80/20).

On obtient ainsi 37 g de polymère se présentant sous une forme de pâte, ce qui correspond à un rendement de 90 % en poids.

On lave la pâte à l'heptane à chaud pour en éliminer les monomères résiduels éventuellement présents.

On détermine la masse molaire moyenne en poids et en nombre par chromatographie liquide par perméation de gel (solvant THF, courbe d'étalonnage établie avec des étalons de polystyrène linéaire). La masse molaire moyenne en nombre (M_n) est égale à 51 900 et la masse molaire moyenne en poids (M_p) est égale à 114 500.

Le copolymère présente deux températures de transition vitreuse T_g , la première égale à -47 °C imputable à la séquence polyacrylate de butyle, et la seconde égale à 70 °C imputable aux séquences de poly(méthacrylate de méthyle).

La recouvrance instantanée du copolymère est de 75 %.

Exemple 3

Préparation d'une laque

On prépare un aérosol avec 100 g d'une solution à 9 % en poids du polymère préparé dans l'Exemple 2 dans de l'éthanol et 75 g de diméthyl-éther jouant le rôle de gaz propulseur.

On pulvérise la composition sur des mèches de cheveux châtains de longueur de 18 cm et on évalue la tenue de la coiffure et l'aspect souple

des mèches sur un panel de 5 personnes en utilisant une échelle de notation allant de 0 (mauvais) à 5 (excellent). Les notes obtenues sont 4 pour la tenue de la coiffure et 4 pour l'aspect souple des mèches.

5 **Exemple 4**

Préparation d'un vernis à ongles

On dissout le polymère obtenu dans l'Exemple 2 à raison de 25 % en poids dans de l'acétate d'éthyle.

10 On applique la solution de manière habituelle sur l'ongle. Le vernis séché présente une bonne résistance au vieillissement. Il ne s'use pas et reste brillant. Il s'élimine facilement à l'aide des dissolvants classiques à base d'acétone.

REVENDECATIONS

1. Utilisation, en cosmétique, de copolymères éthyléniques séquencés à caractère élastique comportant

(a) au moins une séquence rigide ayant une température de transition vitreuse (T_g) supérieure ou égale à 20 °C, constituée de motifs dérivés d'un ou de plusieurs monomères éthyléniques et

(b) au moins une séquence souple ayant une température de transition vitreuse (T_g) inférieure à 20 °C, constituée de motifs dérivés d'un ou de plusieurs monomères éthyléniques, lesdits copolymères permettant l'obtention d'un film ayant une recouvrance instantanée comprise entre 5 et 100 % à l'exclusion des copolymères séquencés ayant des séquences souples constituées exclusivement de motifs d'éthylène, de propylène, de butylène, de butadiène et/ou d'isoprène.

2. Utilisation selon la revendication 1, caractérisée par le fait que les copolymères éthyléniques séquencés à caractère élastique sont des polymères obtenus par polymérisation radicalaire contrôlée.

3. Utilisation selon la revendication 1 ou 2, caractérisée par le fait que ladite séquence rigide ayant une température de transition vitreuse (T_g) supérieure ou égale à 20 °C, est constituée de motifs dérivés d'un ou de plusieurs monomères éthyléniques choisis parmi l'acide acrylique ou méthacrylique, les méthacrylates d'alkyle en C_{1-20} à chaîne linéaire, ramifiée ou cyclique, les méthacrylates d'hydroxyalkyle en C_{1-4} , certains esters de vinyle, les monomères hétérocycliques, le (méth)acrylamide, certains méthacrylamides aliphatiques, cycloaliphatiques ou aromatiques, le styrène, certains styrènes substitués, les monomères (méth)acryliques ou vinyliques à groupe fluoré ou perfluoré ou les (méth)acrylamides à groupe fluoré ou perfluoré, les monomères (méth)acryliques ou vinyliques siliconés ou les (méth)acrylamides siliconés, les monomères acryliques ou vinyliques comportant une fonction amine éventuellement neutralisée ou quaternisée, et les carboxybétaïnes ou sulfobétaïnes éthyléniques.

4. Utilisation selon l'une des revendications précédentes, caractérisée par le fait que ladite séquence souple ayant une température de transition vitreuse (T_g) inférieure à 20 °C, est constituée de motifs dérivés d'un ou de plusieurs monomères éthyléniques choisis parmi les acrylates d'alkyle en C_{1-20} à chaîne linéaire, ramifiée ou cyclique, les acrylates d'aryle en C_{6-20} , les acrylates d'hydroxyalkyle en C_{1-4} , les (méth)acrylates de mono-, di- ou poly(éthylèneglycol) à extrémité hydroxyle éventuellement étherifiée, certains (méth)acrylamides aliphatiques, cycloaliphatiques ou aromatiques, certains éthers de vinyle, certains styrènes substitués, les monomères acryliques ou vinyliques à groupe fluoré ou perfluoré, et les monomères acryliques ou vinyliques siliconés.

5. Utilisation selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que les copolymères éthyléniques séquencés sont choisis parmi les copolymères diséquencés de formule AB, les copolymères triséquencés de formule ABA ou BAB et les copolymères polyséquencés de formule $(AB)_n$, $B(AB)_n$ ou $(AB)_nA$, où chaque A représente une séquence rigide ayant une température de transition vitreuse supérieure ou égale à la température ambiante (20 °C), chaque B représente une séquence souple ayant une température de transition vitreuse inférieure à la température ambiante (20 °C) et n est au moins égal à deux, de préférence égal à 2 ou 3, les séquences A d'un même polymère pouvant être identiques ou différentes et les séquences B d'un même polymère pouvant être identiques ou différentes.

6. Utilisation selon la revendication 5, caractérisée par le fait que lesdits copolymères éthyléniques sont des copolymères triséquencés de formule ABA où chaque A représente indépendamment une séquence rigide ayant une température de transition vitreuse supérieure ou égale à la température ambiante (20 °C), et B représente une séquence souple ayant une température de transition vitreuse inférieure à la température ambiante (20 °C).

7. Utilisation selon l'une quelconque des revendications précé-

dentes, caractérisée par le fait que les copolymères éthyléniques séquencés sont choisis parmi les

- les copolymères triséquencés poly(méthacrylate de méthyle-b-acrylate de butyle-b-méthacrylate de méthyle)

5 - les copolymères triséquencés poly(méthacrylate de méthyle-b-acrylate d'isobutyle-b-méthacrylate de méthyle) et

- les polymères triséquencés poly(méthacrylate de méthyle-b-acrylate de butyle-b-styrène).

10 8. Utilisation selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que les séquences rigides A sont incompatibles, c'est-à-dire non miscibles, avec les séquences souples B.

15 9. Utilisation selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que l'écart entre les températures de transition vitreuse des séquences rigides et des séquences souples est au moins égal à 20 °C, de préférence supérieur à 50 °C et idéalement supérieur à 100 °C.

20 10. Utilisation selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que lesdits polymères séquencés présentent une recouvrance instantanée comprise entre 5 et 95 %, de préférence entre 10 et 90 %, en particulier entre 20 et 80 % et idéalement entre 55 et 78 %.

25 11. Utilisation selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que les séquences A représentent de 10 à 60 % en poids et en particulier de 15 à 50 % en poids du copolymère séquencé final et les séquences B représentent de 40 à 90 % en poids et en particulier de 50 à 85 % en poids du copolymère séquencé final.

30 12. Composition cosmétique comprenant, dans un milieu physiologiquement acceptable, au moins un copolymère éthylénique séquencé à caractère élastique comportant

35 (a) au moins une séquence rigide ayant une température de transition vitreuse (T_g) supérieure ou égale à 20 °C, constituée de motifs déri-

vés d'un ou de plusieurs monomères éthyléniques et

(b) au moins une séquence souple ayant une température de transition vitreuse (T_g) inférieure à 20 °C, constituée de motifs dérivés d'un ou de plusieurs monomères éthyléniques,

5 lesdits copolymères permettant l'obtention d'un film ayant une recouvrance instantanée comprise entre 5 et 100 %

à l'exclusion des copolymères séquencés ayant des séquences souples constituées exclusivement de motifs d'éthylène, de propylène, de butylène, de butadiène et/ou d'isoprène.

10

13. Composition cosmétique selon la revendication 12, caractérisée par le fait que les copolymères éthyléniques séquencés à caractère élastique sont des polymères obtenus par polymérisation radicalaire contrôlée.

15

14. Composition selon la revendication 12 ou 13, caractérisée par le fait que ladite séquence rigide ayant une température de transition vitreuse (T_g) supérieure ou égale à 20 °C, est constituée de motifs dérivés d'un ou de plusieurs monomères éthyléniques choisis parmi l'acide acrylique ou méthacrylique, les méthacrylates d'alkyle en C_{1-20} à chaîne linéaire, ramifiée ou cyclique, les méthacrylates d'hydroxyalkyle en C_{1-4} , certains esters de vinyle, les monomères hétérocycliques, le (méth)acrylamide, certains méthacrylamides aliphatiques, cycloaliphatiques ou aromatiques, le styrène, certains styrènes substitués, les monomères (méth)acryliques ou vinyliques à groupe fluoré ou perfluoré ou les (méth)acrylamides à groupe fluoré ou perfluoré, les monomères (méth)acryliques ou vinyliques siliconés ou les (méth)acrylamides siliconés, les monomères acryliques ou vinyliques comportant une fonction amine éventuellement neutralisée ou quaternisée, et les carboxybétaines ou sulfobétaines éthyléniques.

30

15. Composition cosmétique selon l'une des revendications 12 à 14, caractérisée par le fait que ladite séquence souple ayant une température de transition vitreuse (T_g) inférieure à 20 °C, est constituée de motifs dérivés d'un ou de plusieurs monomères éthyléniques choisis parmi les

35

acrylates d'alkyle en C_{1-20} à chaîne linéaire, ramifiée ou cyclique, les acrylates d'aryle en C_{6-20} , les acrylates d'hydroxyalkyle en C_{1-4} , les (méth)acrylates de mono-, di- ou poly(éthylèneglycol) à extrémité hydroxyle éventuellement éthérifiée, certains (méth)acrylamides aliphatiques, cycloaliphatiques ou aromatiques, certains éthers de vinyle, certains sty-rènes substitués, les monomères acryliques ou vinyliques à groupe fluoré ou perfluoré, et les monomères acryliques ou vinyliques siliconés.

16. Composition cosmétique selon l'une quelconque des revendications 12 à 15, caractérisée par le fait que les copolymères éthyléniques séquencés sont choisis parmi les copolymères diséquencés de formule AB, les copolymères triséquencés de formule ABA ou BAB et les copolymères polyséquencés de formule $(AB)_n$, où chaque A représente une séquence rigide ayant une température de transition vitreuse supérieure ou égale à la température ambiante (20 °C), chaque B représente une séquence souple ayant une température de transition vitreuse inférieure à la température ambiante (20 °C) et n est au moins égal à deux, de préférence égal à 2 ou 3, les séquences A d'un même polymère pouvant être identiques ou différentes et les séquences B d'un même polymère pouvant être identiques ou différentes.

17. Compositions selon l'une quelconque des revendications 12 à 16, caractérisée par le fait que les copolymères éthyléniques sont des copolymères triséquencés de formule ABA où chaque A représente indépendamment une séquence rigide ayant une température de transition vitreuse supérieure ou égale à la température ambiante (20 °C), et B représente une séquence souple ayant une température de transition vitreuse inférieure à la température ambiante (20 °C).

18. Composition selon l'une quelconque des revendications 12 à 17, caractérisée par le fait que les séquences rigides A sont incompatibles, c'est-à-dire non miscibles, avec les séquences souples B.

19. Composition cosmétique selon l'une quelconque des revendications 12 à 18, caractérisée par le fait que les copolymères éthyléni-

ques sont choisis parmi les

- les copolymères triséquencés poly(méthacrylate de méthyle-b-acrylate de butyle-b-méthacrylate de méthyle)
- les copolymères triséquencés poly(méthacrylate de méthyle-b-acrylate d'isobutyle-b-méthacrylate de méthyle) et
- les polymères triséquencés poly(méthacrylate de méthyle-b-acrylate de butyle-b-styrène).

20. Composition selon l'une quelconque des revendications 12 à 19, caractérisée par le fait que l'écart entre les températures de transition vitreuse des séquences rigides et des séquences souples est au moins égal à 20 °C, de préférence supérieur à 50 °C et idéalement supérieur à 100 °C.

21. Composition selon l'une quelconque des revendications 12 à 20, caractérisée par le fait que lesdits polymères séquencés à caractère élastique présentent une recouvrance instantanée comprise entre 5 et 95 %, de préférence entre 10 et 90 %, en particulier entre 20 et 80 % et idéalement entre 55 et 78 %.

22. Composition selon l'une quelconque des revendications 12 à 21, caractérisée par le fait que les séquences A représentent de 10 à 60 % en poids et en particulier de 15 à 50 % en poids du copolymère séquencé final et les séquences B représentent de 40 à 90 % en poids et en particulier de 50 à 85 % en poids du copolymère séquencé final.

23. Composition cosmétique selon l'une quelconque des revendications 12 à 22, caractérisée par le fait qu'elle contient de 1 à 99 % en poids, de préférence de 5 % à 50 % en poids, et tout particulièrement de 7 à 40 % en poids desdits copolymères séquencés à caractère élastique.

24. Composition selon l'une quelconque des revendications 12 à 23, caractérisée par le fait que ledit milieu physiologiquement acceptable comprend un ou plusieurs solvants appropriés choisis parmi l'eau, les cétones, les alcools, les alkylène glycols, les éthers d'alkylène glycol, les acétates d'alkyle en C₂₋₇, les éthers, les alcanes, les hydrocarbures aroma-

tiques, les aldéhydes et les huiles volatiles.

25. Composition cosmétique selon l'une quelconque des revendications 12 à 24, caractérisée par le fait que ledit milieu physiologiquement acceptable comprend en outre une phase grasse composée de corps gras liquides ou solides à température ambiante, d'origine animale, végétale, minérale ou synthétique.

26. Composition cosmétique selon l'une quelconque des revendications 12 à 25, caractérisée par le fait que ledit milieu physiologiquement acceptable comprend en outre un ou plusieurs agents épaississants, un ou plusieurs polymères filmogènes et/ou un ou plusieurs agents plastifiants.

27. Composition cosmétique selon l'une quelconque des revendications 12 à 26, caractérisée par le fait que ledit milieu physiologiquement acceptable comprend en outre une phase particulière constituée de pigments et/ou de nacres et/ou de charges.

28. Composition cosmétique selon l'une quelconque des revendications 12 à 27, caractérisée par le fait que ledit milieu physiologiquement acceptable comprend en outre un ou plusieurs additifs tels que des agents antioxydants, des parfums, des huiles essentielles, des conservateurs, des actifs cosmétiques lipophile ou hydrophiles, des agents hydratants, des vitamines, des colorants, des acides gras essentiels, des sphingolipides, des agents autobronzants, des filtres solaires, des agents anti-mousse, des agents séquestrants, des agents antioxydants ou des agents anti-radicalaires.

29. Composition cosmétique selon l'une quelconque des revendications 12 à 28, caractérisée par le fait qu'elle se présente sous forme de lotion, de suspension, de dispersion, de solution organique, aqueuse ou hydroalcoolique éventuellement épaissie ou gélifiée, de mousse, de spray, d'émulsion huile-dans-eau, eau-dans-huile ou multiple, de poudre libre, compacte ou coulée, de solide ou de pâte anhydre.

30. Composition cosmétique selon l'une quelconque des revendications 12 à 29, caractérisée par le fait qu'il s'agit d'une laque pour cheveux.
- 5
31. Composition cosmétique selon l'une quelconque des revendications 12 à 29, caractérisée par le fait qu'il s'agit d'un vernis à ongles.
32. Composition cosmétique selon l'une quelconque des revendications 12 à 29, caractérisée par le fait qu'il s'agit d'une composition de maquillage.
- 10
33. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 1 à 11 pour améliorer le pouvoir coiffant et la souplesse d'une laque de cheveux.
34. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 1 à 11 pour augmenter la résistance aux chocs d'un vernis à ongles.
35. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 1 à 11, pour améliorer la tenue d'une composition de maquillage.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/FR 01/01525

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 A61K/48 A61K/06 C08L53/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 A61K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the International search (name of data base and, where practical, search terms used)

CHEM ABS Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, X	WO 00 40628 A (THE B.F. GOODRICH CO.) 13 July 2000 (2000-07-13) the whole document	1, 12
P, X	WO 00 71591 A (RHODIA INC.) 30 November 2000 (2000-11-30) claim 25; tables III,, IV	1, 12
A	US 5 711 940 A (A. KUENTZ ET AL.) 27 January 1998 (1998-01-27) the whole document	1
A	FR 2 746 640 A (L'OREAL) 3 October 1997 (1997-10-03) the whole document	1

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubt on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *A* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the International search

14 August 2001

Date of mailing of the International search report

21/08/2001

Name and mailing address of the ISA
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel: (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 apo nl,
Fax: (+31-70) 340-3078

Authorized officer

Glikman, J-F

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/FR 01/01525

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 0040628 A	13-07-2000	AU 2384100 A	24-07-2000
WO 0071591 A	30-11-2000	AU 5160900 A	12-12-2000
US 5711940 A	27-01-1998	FR 2710646 A	07-04-1995
		DE 69403811 D	17-07-1997
		DE 69403811 T	22-01-1998
		EP 0721472 A	17-07-1996
		WO 9509874 A	13-04-1995
		JP 9503241 T	31-03-1997
FR 2746640 A	03-10-1997	CA 2250097 A	02-10-1997
		EP 0895467 A	10-02-1999
		WO 9735541 A	02-10-1997
		JP 11507065 T	22-06-1999

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale No
PCT/FR 01/01525

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE CIB 7 A61K7/48 A61K7/06 C08L53/00		
Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et le CIB		
B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement) CIB 7 A61K		
Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche		
Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés) CHEM ABS Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
P, X	WO 00 40628 A (THE B.F. GOODRICH CO.) 13 juillet 2000 (2000-07-13) le document en entier	1, 12
P, X	WO 00 71591 A (RHODIA INC.) 30 novembre 2000 (2000-11-30) revendication 25; tableaux III,, IV	1, 12
A	US 5 711 940 A (A. KUENTZ ET AL.) 27 janvier 1998 (1998-01-27) le document en entier	1
A	FR 2 746 640 A (L'OREAL) 3 octobre 1997 (1997-10-03) le document en entier	1
<input type="checkbox"/> Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents <input checked="" type="checkbox"/> Les documents de familles de brevets sont indiqués en encre		
* Catégories spéciales de documents cités: "A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent "E" document antérieur, mais publié à la date du dépôt international ou après cette date "L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée) "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens "P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée "T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la finitude constituant la base de l'invention "X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément "Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier "Z" document qui fait partie de la même famille de brevets		
Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée 14 août 2001		Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale 21/08/2001
Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nt, Fax: (+31-70) 340-3016		Fonctionnaire autorisé Glikman, J-F

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale No

PCT/FR 01/01525

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
WO 0040628 A	13-07-2000	AU 2384100 A	24-07-2000
WO 0071591 A	30-11-2000	AU 5160900 A	12-12-2000
US 5711940 A	27-01-1998	FR 2710646 A	07-04-1995
		DE 69403811 D	17-07-1997
		DE 69403811 T	22-01-1998
		EP 0721472 A	17-07-1996
		WO 9509874 A	13-04-1995
		JP 9503241 T	31-03-1997
FR 2746640 A	03-10-1997	CA 2250097 A	02-10-1997
		EP 0895467 A	10-02-1999
		WO 9735541 A	02-10-1997
		JP 11507065 T	22-06-1999